

烷基多胺聚合物的合成及其对喷墨记录材料性能的影响

胡红芳 张育川 张奕婷

(北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029)

摘要: 合成了由乙二胺或二乙三胺改性聚乙二醇的烷基多胺聚合物(PMA),并对其结构进行了表征,同时研究了 PMA 添加到喷墨材料涂层中后对吸墨速度、清晰度、影像密度等记录性能的影响。实验结果表明,添加了 PMA 的涂层,上述三项性能均有较大的改善。其中由乙二胺改性聚乙二醇所得到的 PMA 具有更快的吸墨速度(最快为 1.15 s)和更好的清晰度(扩散率仅为 1.013)。

关键词: 烷基多胺聚合物;喷墨涂层;吸墨速度;清晰度;影像密度

中图分类号: TQ628.5

引言

喷墨打印是受到广泛关注的数字影像输出技术,与彩色激光打印、针式打印、热升华以及银盐画面输出方式相比,具有成本低、彩色化和数字化容易、打印幅面不受限制等特点^[1],因此伴随着高速计算机、数码相机及其彩色印像技术的普及,喷墨打印技术的应用也得到迅速的发展。

喷墨打印质量的改进,不仅与新型高清晰打印机的开发有关,而且也新型的专用耗材的开发相关,即喷墨记录装置的先进性对记录材料的性能水平提出了更高的要求。为此,喷墨打印接受材料(纸或胶片)应具备快速的吸墨性、良好的清晰度、理想的色彩还原,并且没有影像的“易污性”。这就要通过在纸或胶片上涂以专门的接受层来达到^[2]。含氮类化合物是接受层中用到的化合物之一,它能有效吸收墨水中的阴性染料,但是目前所用到的种类大都存在合成过程复杂或记录性能兼容性差等问题,因此有必要对此进行改进。本文所合成的烷基多胺化合物是用于喷墨打印材料的水性涂层中,所以它必须具备以下几个特点:良好的水溶性;易于与喷墨打印材料中的水性黏合剂相混,且需混合均匀;良好的吸墨、固墨性能;便于合成。针对

上述要求,经反复探讨和实验,设计合成了用乙二胺、二乙三胺改性的聚乙二醇。在喷墨打印材料的涂层中加入了上述烷基多胺化合物后明显改善了喷墨打印材料的吸墨性能。

1 实验部分

1.1 主要药品与仪器

聚乙二醇(相对分子质量 400),天津天泰精细化学品有限公司;四氢呋喃(THF),分析纯,北京化工厂;吡啶,分析纯,北京益利精细化学品有限公司;对甲苯磺酰氯,北京市西昊精细化工有限责任公司;甲苯,分析纯,北京化工厂;乙二胺,化学纯,北京化学试剂公司;二乙三胺,化学纯,北京化学试剂公司;1788-PVA,工业品;涂布纸,荷兰进口。美国 NICOL EF605XBFFIR 型红外光谱仪;日本 CANON BJC-3000 打印机;美国 Macbeth TD-504 透射密度计。

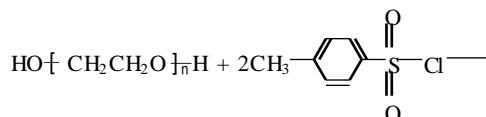
1.2 烷基多胺聚合物的合成

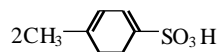
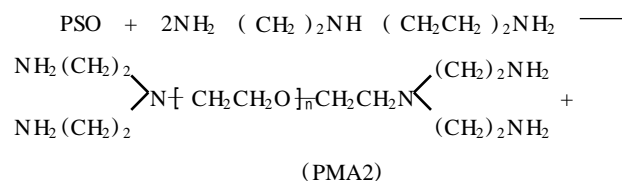
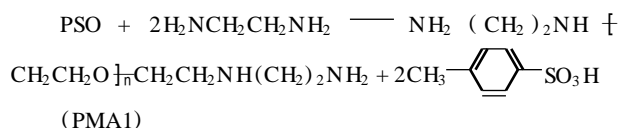
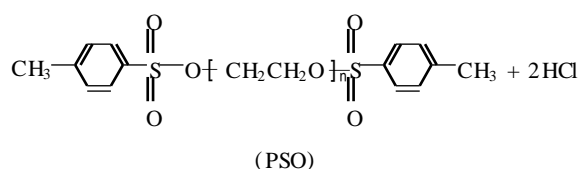
将聚乙二醇、THF 和对甲苯磺酰氯的混合物搅拌溶解后加入四口瓶中,滴入吡啶。在 25℃ 时搅拌反应 24 h,得到双磺酯化聚醚(PSO)。然后将 PSO 滴入内含胺(乙二胺或二乙三胺)、以甲苯作溶剂的四口烧瓶中,在 105℃ 下进行胺解反应,得到黄色的聚合物(PMA)。

收稿日期: 2003-09-19

第一作者: 女,1979 年生,硕士生

E-mail: hhfancy@sohu.com





1.3 样片制备

将制得的 PMA1 和 PMA2 分别配制成 10% 的水溶液,然后将其分别加到含有固定量 SiO₂ 和 PVA 的涂布液中。用自制的涂布器将其涂于涤纶片基上,在一定温度下干燥一定的时间便制得厚度为 8 μm 的样片。

1.4 性能测试

1.4.1 吸墨速度 吸墨速度按国家标准 GB1728—79 测定。墨干时间越短,则吸墨速度越快^[3]。

1.4.2 清晰度 首先在电脑中设定一组已知宽度的线条(d_0),然后将其打印到样片上。测量样片上的线条宽度(d),然后与设定值 d_0 进行比较。清晰度 = d/d_0 ,此比值越接近于 1,则清晰度越高^[4]。

1.4.3 影像密度^[5] 用 Macbeth TD-504 透射密度计测定相对密度。

2 结果与讨论

2.1 各步产物的结构表征

通过红外吸收光谱法测定产物的特征峰来确认反应产物的结构。表 1 列出了中间产物 PSO 的红外光谱数据以及合成产物 PMA1 和 PMA2 的红外光谱数据。在 PSO 的红外数据中,1125.63 cm⁻¹ 和 1070.05 cm⁻¹ 为醚基的特征吸收峰,1388.34 cm⁻¹ 及 1444.50 cm⁻¹ 为磺酸酯基的特征吸收峰。在 PMA1 和 PMA2 的红外光谱数据中分别在 1126.38,1085.30 和 1125.67,1071.77 cm⁻¹ 处保留了醚基的特征吸收峰,并在 1201.06,1182.90,1035.59 cm⁻¹ 处出现了脂肪氨基的 C—N 伸缩振动峰,3463.63,3389.18 cm⁻¹ 为 N—H 伸缩振动峰,同时磺酸酯基的特征吸收峰消失,这可说明合成所得产物为目标产物。

表 1 产物的红外光谱数据
Table 1 IR spectrum data of PMA

化合物	结构式	/cm ⁻¹	
PSO		1125.63 1388.34	1070.05 1444.50
PMA1	$\text{NH}_2\text{(CH}_2\text{)}_2\text{NH-}\left[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right]_n\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{NH(CH}_2\text{)}_2\text{NH}_2$	1126.38 1201.06	1085.30 3463.63
PMA2	$\text{NH}_2\text{(CH}_2\text{)}_2\text{N}\left[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right]_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N(CH}_2\text{)}_2\text{NH}_2$	1125.67 1182.90 3389.18	1071.77 1035.59

2.2 反应条件的探索

在实验过程中发现此两种烷基多胺聚合物的两步合成反应中,第二步胺解反应能够快速完成,而第一步影响因素较多,因此本文重点考察了各种条件对第一步酯化反应的影响。

2.2.1 酰化剂的选择 进行胺解反应应考虑胺基的进攻和离去基团离去的难易程度。由于亲核取代反应中离去基团反应活性的大小顺序为:RSO₃—

I—Br—Cl—RCOO——OH—NH₂—,因此羟基不易被氨基直接取代。酰氯的性质比较活泼,可以利用它的醇解来制备相应的酯,对甲苯磺酰基又是亲核反应中一个很好的离去基团,利于下一步胺解反应的顺利进行。综合考虑,本文选择对甲苯磺酰氯参与酰化反应。

2.2.2 催化剂的选择 采用吡啶作为催化剂,在本反应中也称为缚酸剂。其一是为了加速酰化反应的

速度,并防止氯化烷的生成;其二,吡啶是常用的缚酸剂,本身的结构较稳定,再加上它呈透明无色的溶液状态,故不会对反应物与反应液造成不良影响。

2.2.3 反应温度的选择 由于酰氯的反应活性比相应的酸酐强,比相应的羧酸更强,所以酰化反应极易进行。温度偏高酰氯容易受热分解,同时此反应又是一个放热反应,为了尽可能避免发生副反应,分别在 5,10,20,30 四个反应温度下进行了实验,最后发现第一步酯化反应的温度为 20 时效果较好,此时产率基本稳定在 88% 左右。

2.2.4 反应物配比对收率的影响 改变原料对甲苯磺酰氯和聚乙二醇的摩尔比,考察收率的变化,结果如图 1 所示。从图中可以看出磺酰基与羟基比率小于 1 时,产率偏低,此后随着摩尔比增大,收率开始增加,到 1.2 时稍有下降趋势,最后把配比定在 1.1~1.2 之间。

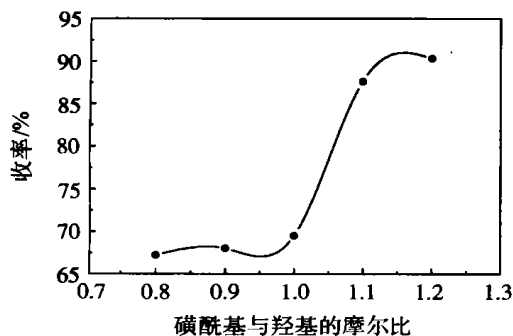


图 1 反应物官能团摩尔比与收率的关系曲线

Fig. 1 Curve of mole ratio between Ts— and OH— vs. product yield

2.3 PMA 对吸墨速度的影响

未加 PMA 的涂层其上的图文干燥时间达到 1 min 以上,故图文打印完后需等待比较长的时间墨水才能干透。从图 2 中可以看出,随着 PMA1 添加

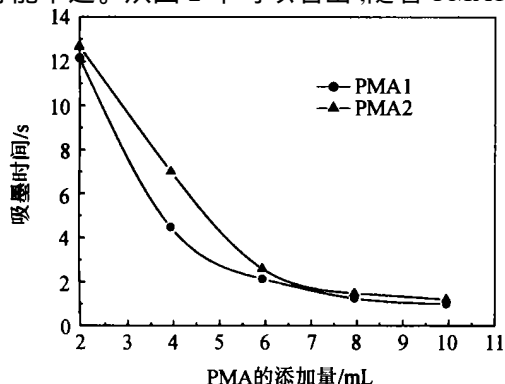


图 2 PMA 的添加量对吸墨时间的影响

Fig. 2 Effect of content of PMA on ink absorption time

量的增加,吸墨时间变短,即吸墨速度加快,但达到 8 mL 后则无明显的变化。此结果说明 PMA1 具有比 PVA 更快的吸墨速度,这可能是由于 PMA1 在吸水后更容易发生轻度膨胀,形成吸水网络结构,促进了涂层表面的迅速干燥。随着 PMA1 添加量的增加,这种作用也就越明显,印出的图文表面干燥速度也就越快。PMA2 的添加对涂层的吸墨速度也有相同的影响,因为它与 PMA1 的结构相似,与墨水接触产生相互作用的效果也相似,所以随着 PMA2 添加量的增加吸墨速度也加快。并且在相同添加量的情况下,PMA1 的吸墨速度比 PMA2 更快。

2.4 PMA 对清晰度的影响

从表 2 中可以看出,涂层添加了 PMA 后影像的清晰度有所改善,并且随着添加量的增加清晰度越来越好。这是因为 PMA 中含有胺基,胺基上的氮原子可以与墨水中的负性染料如磺酸基团相互作用,有利于墨水中染料的固着从而提高了清晰度。一方面染料分子被固着在表面,另一方面它也会发生横向扩散。由于这两者的共同作用使得 PMA1 和 PMA2 在添加相同量的情况下,PMA1 具有更高的清晰度,这说明它改善清晰度的效果更明显。

表 2 PMA 的添加量与清晰度的关系

Table 2 Relation of definition with content of PMA

PMA 添加量/mL	清晰度	
	PMA1	PMA2
0	1.276	1.276
2	1.178	1.245
4	1.152	1.231
6	1.122	1.204
8	1.062	1.158
10	1.013	1.078

2.5 PMA 对影像密度的影响

由于 PMA 胺基上的氮原子具有与墨水中的染料结合的能力,故墨能被牢固地固着在涂层的表面,因此涂层中加入 PMA 后提高了影像密度。从表 3 中可以看到随着 PMA 添加量的增加,影像密度升高。当 PMA 的加入量为 10 mL 时,涂层的影像密度可达到未添加时的两倍左右。在添加量相同时,含 PMA2 的涂层影像密度比含 PMA1 的高。这是因为 PMA1 是由乙二胺取代聚乙二醇上的羟基得到的,而 PMA2 是由二乙三胺取代聚乙二醇上的羟基得到的,后者的分子链中具有更多的氮原子,可以

更好地将染料分子固着在涂层表面,从而影像密度较前者高。

表 3 PMA 的添加量与影像密度的关系

Table 3 Relation of image density with content of PMA

PMA 添加量/ mL	影像密度	
	PMA1	PMA2
0	0.48	0.48
2	0.74	0.80
4	0.84	0.81
6	0.85	0.94
8	0.86	0.98
10	0.91	1.07

3 结 论

(1) 喷墨记录材料涂层中添加了 PMA1 和 PMA2 后,吸墨时间变短,清晰度提高,影像密度升

高,有效地改善了涂层的记录性能。

(2) 在添加量相同的情况下,含有 PMA1 的涂层与含有 PMA2 的涂层相比,前者的吸墨速度快,清晰度高,后者的影像密度高。

参 考 文 献

- [1] 李路海,张淑芬,杨锦宗,等. 喷墨打印机及其耗材技术现状与进展[J]. 影像技术,2003(1):5-10
- [2] 阿勃拉莫夫·凡·赫,卡丘柯夫·阿·凡,耶柯夫列夫·凡·勃. 谢宜凤译. 喷墨打印接受材料的研制[J]. 信息记录材料,2003,4(1):63
- [3] Hoshino, Mitsuhide, Omote, *et al.* Ink jet recording material and method of producing the same [P]. EP, 0850 778. 1998-01-07
- [4] Hasegawa, Toshiyuki, Yoshida, *et al.* Paper coating composition [P]. EP, 0634524. 1995-01-18
- [5] 铃木腾喜. インクジェットヒツ记录用纸 [P]. JPN, 277695. 1997-10-28

Synthesis of alkyl multiamine polymer and its effect on recording characteristics of ink-jet printing material

Hu Hong-fang Zhang Yu-chuan Zhang Yi-ting

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Alkyl multiamine polymer was prepared from polyethylene glycol (PG) modified with ethylenediamine or diethylenetriamine. Structure of the products was identified by IR. The effect of PMAs' addition in the ink-jet coating layer on the speed of ink absorption, definition and the image density was examined. The experimental data show that these three characteristics of the coating layer containing PMA are improved. The product prepared from PG modified with ethylenediamine has a quicker ink absorption speed (1.15 s) and better definition (1.013).

Key words: alkyl multiamine polymer; ink-jet coating layer; ink absorption speed; definition; image density

(责任编辑 朱晓群)